

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18971

研究課題名（和文）金属錯体の - 共役を利用した多孔性二次元電子系物質の創製

研究課題名（英文）Syntheses of Delta-pi Conjugated Metal Complexes toward Development of Porous Two-Dimensional Electron System

研究代表者

井口 弘章 (Iguchi, Hiroaki)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30709100

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：水車型構造をもつ銅及びルテニウム二核金属錯体に、大きな 共役平面を有する配位子としてピレンカルボン酸を導入した。様々な溶媒から結晶化することで、分子間でピレン部位が重なった 積層構造をもつ錯体からCH- 相互作用が優先して 積層構造を持たない錯体まで、分子間相互作用の異なる結晶を作り分けることに成功した。電気伝導率を測定したところ、ピレン部位同士に 積層相互作用をもつ錯体の電気伝導率はCH- 相互作用をもつ錯体よりも1桁高いことが明らかとなった。部分的な酸化によって 軌道に空きができ、 - 共役による電気伝導が誘起された可能性があり、今後の研究の展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次元電子系物質は多様かつ特異な電子状態を有することから様々な物質開発が行われてきた。本研究は、 - 共役で十字型の分子全体に分子軌道が広がることに着目し、実際に二核錯体を合成することで、 - 共役が広がる条件をある程度見出すことができた。今後、この分子をブロックのように並べることで二次元電子系を構築すると同時に、ナノサイズの細孔が構築されることが期待され、分子吸脱着による電子状態制御が期待される。また、この物質ではナノ細孔の内側に 共役平面が向くため、既存の物質系には無い新しい物性や吸着分子との相互作用が期待され、新しい有機エレクトロニクス素子への展開も期待できる。

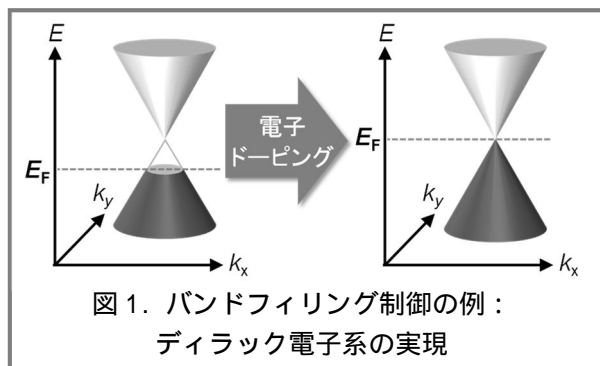
研究成果の概要（英文）：Pyrenecarboxylic acid was introduced as a large -conjugated ligand into a puddlewheel-type dinuclear copper and ruthenium complexes. Crystallization of the complexes from various solvents gives crystals with different intermolecular interactions, ranging from complexes with a -stacking structure to those with no -stacking structure due to the preferential CH-interaction. Electrical conductivity measurements revealed that the conductivity of the complexes with -stacking interactions is one order of magnitude higher than that of the complexes with CH-interactions. It may be derived from the hole in the orbital made by the partial oxidation of the complexes, which can be delocalized through the - conjugation.

研究分野：錯体化学

キーワード： - 共役 金属錯体 多孔性 分子性導体 二次元電子系 有機ラジカル

1. 研究開始当初の背景

固体中の電子の広がりが面に制限される二次元電子系は、機能の宝庫としてその新しい電子状態の探求が盛んに行われてきた。例えば銅酸化物の CuO_2 面における電子相関は高温超電導発現の鍵となり、強相関電子系の学理を大きく進展させるに至った。分子性結晶でも、極低温まで電子スピンの秩序が形成されない量子スピン液体や、結晶表面で電子の有効質量がゼロとなるトポロジカル絶縁体など、二次元電子系の特異な電子状態に由来する電子物性研究が近年大きな進展を見せている。



このような新奇な電子状態や機能を見出すためには、新物質の開発に加えて、その電子状態を制御する手法の確立も重要である。例えば電子の有効質量がゼロとなるディラック電子系を得るには、エネルギーバンドが一点で交差するディラックコーンと呼ばれる特異なバンド構造に加えて、その交点まで電子が詰まっている（フェルミエネルギー E_F が交点に一致する）必要がある(図 1)。すなわち、電子状態の探索には、固体へのキャリア（電子・ホール）ドーピングによるバンドフィリング制御が必要不可欠である。イオン置換や酸素欠損によるキャリアドーピングが可能な無機結晶に比べて、分子性結晶では一定の大きさを持つ分子を置換・欠損させることは非常に難しい。しかし、多孔性をもつ二次元電子系物質であれば、ナノ細孔への分子吸脱着を用いてキャリアドーピングを行い、バンドフィリングを制御することが可能と期待される。

2. 研究の目的

– 共役を有するランタン型二核金属錯体が分子全体に広がったフロンティア軌道を持つことに着目し平面型配位子間の – 相互作用によりこの金属錯体を二次元的に自己集積させ、多孔性を有する新しい二次元電子系物質を開発する。

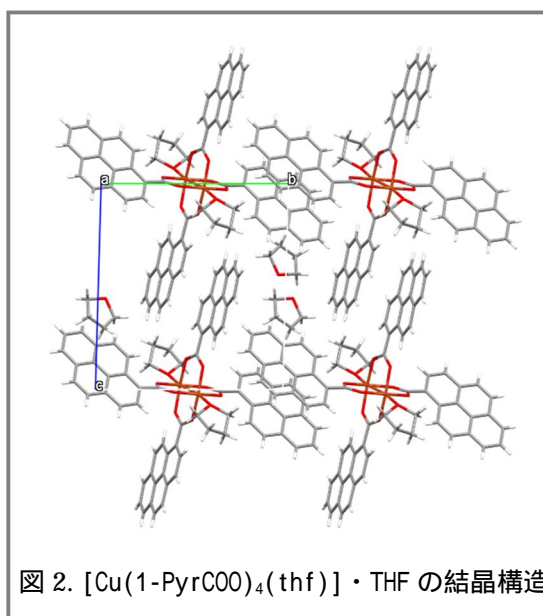
3. 研究の方法

まず、大きな共役平面を有するランタン型錯体がどのような集積構造を形成しうるのかを広く調査するため、– 共役は期待されないものの、安価かつ温和な条件で合成が可能な銅(II)イオンを原料として、1-ピレンカルボン酸または 2-ピレンカルボン酸を配位子に有するランタン型銅二核錯体を合成する。この結果を参考に、– 共役が期待されるランタン型ルテニウム二核錯体の合成へと展開する。

次に、得られた金属錯体を様々な溶液に溶かしてそのまま再結晶する、あるいは酸化してラジカル化してから集積化することによって、二次元電子系とナノ細孔を有する分子性結晶を合成する。この結晶の単結晶 X 線構造解析を行い、分子の集積構造を明らかにする。その後、得られた結晶の電気伝導率測定などの物性測定を行い、電子状態を明らかにする。

4. 研究成果

市販されている 1-ピレンカルボン酸 (1-PyrCOOH) に加えて、2-ピレンカルボン酸 (2-PyrCOOH) をピレンから 4 ステップの有機反応により合成し、架橋配位子として用いた。室温で酢酸銅と架橋配位子が共存した溶液に対して貧溶媒を拡散することで、ランタン型錯体の単結晶を合成し、X 線構造解析を行った。多くの場合、積層相互作用は 4 つの架橋配位子のうち一部



のみで見られず、一次元集積骨格となるものが多かったが、テトラヒドロフラン(THF)を貧溶媒として合成した $[\text{Cu}(1\text{-PyrCOO})_4(\text{thf})] \cdot \text{THF}$ は、全ての架橋配位子のピレン部位が隣の分子と積層相互作用を形成し、歪んだ四角格子状の二次元集積骨格を形成した(図2)。空孔に含まれている THF 分子をそのまま加熱して脱離させるとアモルファス化することから、非常に弱い多孔性骨格であることが示唆された。

DMF 分子が軸位に配位した錯体は、DMF 中では緑色に呈色するが、クロロホルムに溶かすと黄色となるため、ソルバトクロミズムが発現していると考えられる(図3)。これ以外の条件で合成したランタン型錯体は、一部の 共役有機配位子のみが 積層相互作用した一次元集積骨格となるものが多く得られた。

以上のことから、ラジカルを含まない配位子でも条件次第では二次元集積骨格が得られることが明らかとなり、結晶合成後にナノ細孔への酸化還元活性分子の導入を行うことでも、目的の二次元電子系を有する多孔性結晶を合成できる可能性が示された。

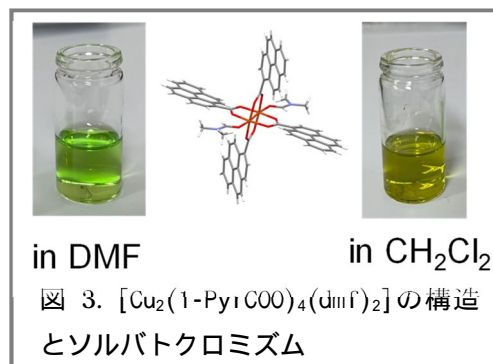
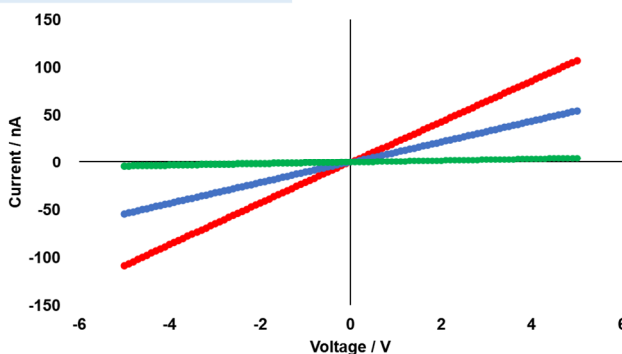


図 3. $[\text{Cu}_2(1\text{-PyrCOO})_4(\text{dmf})_2]$ の構造とソルバトクロミズム

続いてランタン型ルテニウム(II, III)二核錯体を対象として同様の多孔性結晶の合成を試みた結果、現在までに二次元集積骨格の形成には至らなかったが、分子間でピレン部位が重なって積層相互作用をしている錯体から CH- 相互作用が優先して 積層構造を持たない錯体まで、合成溶媒によって分子間相互作用の異なる結晶を作り分けることに成功した。しかし、結晶の組成や Ru-O 間距離の解析から、これらの錯体のルテニウムの価数は全て 2 価であることが判明した。これは合成の際に用いたアミド系の有機溶媒が還元剤として働いたことを示唆している。全て 2 価であれば - 共役は期待できないが、電気伝導率を測定したところ、ピレン部位同士に積層相互作用をもつ錯体の電気伝導率は CH- 相互作用をもつ錯体よりも 1 桁高いことが明らかとなった(図4)。この理由として、部分的な酸化によって 軌道に空きができ、 - 共役による電気伝導が誘起された可能性が考えられる。これらの研究から、意図的に酸化しながら錯体分子を集積化するなどの事前酸化法が有効であることを見出した。今後、この手法の開拓が期待される。

I-V characteristics



Conductivity

- Ru-DMF** $\sigma = 1.71 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$
- Ru-DMA** $\sigma = 8.20 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$
- Ru-NMP** $\sigma = 4.58 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$

Different conductivity

図 4. 軸配位子の異なるランタン型ルテニウム二核錯体の電流 - 電圧特性と室温電気伝導率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tappei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki	4. 巻 13
2. 論文標題 An electrically conductive metallocycle: densely packed molecular hexagons with π -stacked radicals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4902 ~ 4908
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sc00447j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Koyama Shohei, Horii Yoji, Sato Tetsu, Takaishi Shinya, Hoshino Norihisa, Akutagawa Tomoyuki, Iguchi Hiroaki	4. 巻 23
2. 論文標題 Benzene-triimide Based Molecular Conductor with Antiferro to Ferromagnetic Switching Induced by Structural Change of π -stacked Array	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 e202200322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202200322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koyama Shohei, Sato Kazunobu, Yamashita Masahiro, Sakamoto Ryota, Iguchi Hiroaki	4. 巻 25
2. 論文標題 Observation of slow magnetic relaxation phenomena in spatially isolated π -radical ions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5459 ~ 5467
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2CP06026D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Fuku Kentaro, Yoshida Takefumi, Sato Tetsu, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Sakamoto Ryota, Abe Hitoshi	4. 巻 52
2. 論文標題 Data Mining from XANES Spectra of Nickel Complexes for Structure Estimation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 289 ~ 291
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tanabe Tappei, Sato Tetsu, Fuku Kentaro, Takaishi Shinya, Iguchi Hiroaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Deprotonation Induced Color Modulation in N,N Dihydroxynaphthalenediimide Based Organic Crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202300140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 井口弘章
2. 発表標題 多孔性分子導体の開発：現況と問題点
3. 学会等名 2021年度物性研究所短期研究会・分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Mengxing Cui, Yongbing Shen, Shohei Koyama, Shinya Takaishi
2. 発表標題 Syntheses and Physical Properties of Robust Porous Molecular Conductors with 1,2,4-Triazole Group
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi
2. 発表標題 Electrically conductive metallocycle: densely packed molecular hexagons assembled by -radicals
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi
2. 発表標題 Crystal Structure and Conductive Properties of Porous Molecular Conductors
3. 学会等名 The 17th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井口 弘章
2. 発表標題 配位結合で構築する多孔性 積層骨格とその電子物性
3. 学会等名 第3回錯体化学会フロンティアセミナー (招待講演) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi
2. 発表標題 Design of Electrically Conductive Nanowire Metal Complexes and Porous Molecular Conductors
3. 学会等名 Nankai Symposium on Advanced Functional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井口弘章
2. 発表標題 配位結合を用いた多孔性分子導体の開発
3. 学会等名 分子系の複合電子機能 第181委員会 最終研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井口弘章
2. 発表標題 ナノサイズの孔を持つ分子性導体を創る
3. 学会等名 ITbM/GTRコンソーシアムワークショップ GTR Seeds Seminar
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroaki Iguchi, Mengxing Cui, Ryuichi Murase, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
2. 発表標題 Porous Molecular Conductor Constructed from Densely Packed Hexagonal Metallocycle
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井口弘章、Mengxing Cui、村瀬龍一、Yongbing Shen、佐藤鉄、小山翔平、内田海路、田邊辰平、高石慎也、山下正廣
2. 発表標題 大環状金属錯体が稠密に積層した多孔性分子導体の合成と物性
3. 学会等名 第30回有機結晶シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井口弘章
2. 発表標題 多孔性分子導体の開発
3. 学会等名 錯体物性科学研究会 分子・ナノ・量子が拓く未来材料
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井口弘章
2. 発表標題 堅牢な多孔性分子導体の開発とゲスト分子による電子物性制御
3. 学会等名 2022年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山下正廣, 小西克明 編著	4. 発行年 2022年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 435
3. 書名 錯体化学会フロンティア選書 フロンティア ナノ金属錯体化学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------